

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-169719

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

---

(51)Int.Cl.

B01J 29/70  
C07C 2/70  
C07C 15/02  
// C07B 61/00

---

(21)Application number : 09-347980

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1997

(72)Inventor : UENO EIZABURO  
ISHIDA HIROSHI

---

(54) ALUMINUM-BETA ZEOLITE CATALYST FOR ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a  $\beta$  zeolite exhibiting excellent deterioration resistance without spoiling essential characteristics of zeolite being high activity and high selectivity in comparison with conventional zeolite in alkylation reaction of arom. hydrocarbons.

SOLUTION: A  $\beta$  zeolite catalyst having Al ions out of the zeolite crystal lattice and pref., a  $\beta$  zeolite catalyst wherein the aluminum index (V) of Al ions existing out of the zeolite crystal lattice is  $1 \leq V \leq 3$  and the amt. of the Al ions existing out of the zeolite crystal lattice is at least 0.15 mmol per zeolite dry wt. and the amt. of the Al ions to the total amt. of protons and the Al ions (Al ion ratio) is at least 0.4 by molar ratio in relation to protons bonded to the zeolite crystal lattice, is provided.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-169719

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>    | 識別記号  | F I           |       |
|------------------------------|-------|---------------|-------|
| B 0 1 J 29/70                |       | B 0 1 J 29/70 | Z     |
| C 0 7 C 2/70                 |       | C 0 7 C 2/70  |       |
| 15/02                        |       | 15/02         |       |
| // C 0 7 B 61/00             | 3 0 0 | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) |       |               |       |

|           |                  |          |  |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-347980      | (71) 出願人 | 000000033<br>旭化成工業株式会社<br>大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22) 出願日  | 平成9年(1997)12月17日 | (72) 発明者 | 上野 英三郎<br>岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内         |
|           |                  | (72) 発明者 | 石田 浩<br>岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内           |

(54) 【発明の名称】 芳香族のアルキル化用A1-βゼオライト触媒

(57) 【要約】

【課題】 芳香族炭化水素のアルキル化反応において、従来のゼオライトと比較して、高活性、高選択性である、βゼオライト本来の特性を損なう事なく、優れた耐劣化性を発揮するβゼオライトの提供。

【解決手段】 ゼオライト結晶格子外にA1イオンを持つβゼオライト触媒であり、好ましくは、ゼオライト結晶格子外に存在するA1イオンが、アルミ指数(V)が $1 \leq V \leq 3$ であり、また、ゼオライト結晶格子外に存在するA1イオンの量が、ゼオライト乾燥重量当たり0.15mmol以上であると同時に、ゼオライト結晶格子に結合した陽イオンに関し、プロトンとA1イオンとの合わせた量に対するA1イオンの量(A1イオン割合)が、モル比で0.4以上であるβゼオライト触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族のアルキル化に用いられる、ゼオライト結晶格子外にAlイオンを持つβゼオライト触媒。

$$\text{アルミ指数 (V)} = (L - H - N) / (A - L) \quad \cdots \cdots (1)$$

(式中、Aはゼオライト中のAl量 (mmol/g)、Nはゼオライト中のNa量 (mmol/g) であり、AlとNa以外の金属が、陽イオンとして0.01mmol/g以上存在する場合、Na量にそれらの金属量を加えた値、Hはゼオライト中のプロトン量 (mmol/g)、Lはゼオライトの格子内Alの量 (mmol/g) を示す。)

【請求項3】 Alイオンが、ゼオライト乾燥重量当たり0.15mmol以上存在すると同時に、ゼオライト結晶格子に結合した陽イオンに関し、プロトンとAlイオンとの合わせた量に対するAlイオンの量が、モル比で0.4以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載のβゼオライト触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種ポリマー原料として有用なアルキルベンゼンを製造する為、芳香族炭化水素をアルキル化する反応に利用される触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族炭化水素のアルキル化は、工業的方法には、塩化アルミニウム、三フッ化硼素などのフリーデルクラフト型触媒を用いていた。しかしながら、これらの物質は、腐食性が高い上に、廃棄に際しても環境的に問題が存在した。フリーデルクラフト触媒に代わる非腐食性固体触媒の研究の結果、種々のゼオライト触媒が提案されてきた。

【0003】米国特許第3,641,177号明細書には、ベンゼンとオレフィンのアルキル化反応の触媒として、蒸気により安定化したH-Y又は希土類で一部交換したH-Yゼオライトが示されている。米国特許第3,751,504号及び第3,751,506号明細書には、気相における、芳香族炭化水素のアルキル化、及びトランスアルキル化反応の触媒として、ZSM-5ゼオライトが示されている。

【0004】米国特許第5,334,795号明細書には、ベンゼンとエチレンによるアルキル化反応によりエチルベンゼンを製造するための触媒として、MCM-22を記載している。特開平3-181424号公報には、液相における、芳香族炭化水素とオレフィンのアルキル化反応、及び芳香族炭化水素のトランスアルキル化反応の触媒として、βゼオライトが示されている。ここにおいて、βゼオライトは、他のゼオライト触媒と比較して、長時間に亘り高収率でモノアルキル化生成物を与える特徴を有することが記載されている。

【請求項2】 Alイオンが、以下に示す式(1)により定義されるアルミ指数(V)で $1 \leq V \leq 3$ であることを特徴とする、請求項1に記載のβゼオライト触媒。

【0005】芳香族炭化水素のアルキル化反応の触媒として、βゼオライトは、他のゼオライト触媒と比較して、高活性、高選択性であり、耐劣化性を有する触媒である。しかし、工業的には、触媒の再生又は交換の周期を長くして、更に生産性を向上させる事は重要である。更に、使用する触媒量を少なくする事が出来れば、設備をよりコンパクトできる等のメリットも存在する。そのためには、高い活性及び選択性を維持しつつ、好ましくは更に高い活性及び選択性を発揮し、これまでより高い耐劣化性を有する触媒の開発が必要となった。

【0006】欧州特許出願第507,761号明細書には、芳香族のアルキル化反応触媒として、Laでイオン交換したβゼオライトが記載されている。また、特開平7-53415号公報には、ベンゼンとプロピレンからクメンを製造する触媒として、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はNiをイオン交換することにより変性したβゼオライトが記載されている。しかし、これらの触媒は、選択率の向上を目的に開発されており、特にアルカリ金属でイオン交換を行った場合、顕著な活性低下が予想される。よって、これらの方法では、高い触媒活性を維持しつつ、耐劣化性を改善する事は期待できない。

【0007】特開平3-181424号公報には、液相でのアルキル化反応及びトランスアルキル化反応の触媒としてβゼオライトを用いている。ここにおいて、周期律表第IA族、第IIA族、第IIIA族又は遷移金属によるイオン交換が示されており、陽イオン点の少なくとも80%が水素イオン及び/又は希土類金属で占められている事が好ましいとしている。また、特開平8-103658号公報には、芳香族化合物のアルキル化またはアルキル交換反応に用いる触媒として、アルカリ金属及び(又は)アルカリ土類金属をイオン交換法で導入することにより改質したβゼオライトが記載されている。これらの特許は、耐劣化性の向上も効果として期待しているが、アルカリ金属等でイオン交換した場合、合わせて活性低下が予想される。

【0008】米国特許第5,227,558号明細書には、蒸気で改質したβゼオライト触媒を用いた芳香族のアルキル化プロセスが記載されている。しかしながら、蒸気で脱アルミを行うため、ゼオライト結晶格子内のAlが減少し、触媒活性も低下してしまうという問題があった。以上の如く、従来、βゼオライト触媒には、本来βゼオライトが持つ高い活性及び選択性を維持しつつ、高い耐劣化性を発揮させる技術は存在しなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高活性、高

選択性である、 $\beta$ ゼオライト本来の特性を損なう事なく、優れた耐劣化性を発揮する $\beta$ ゼオライトを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本来 $\beta$ ゼオライトが持つ高い活性及び選択性を維持しつつ、高い耐劣化性を発揮する、Alイオンをゼオライト結晶格子外に持つ、Al- $\beta$ ゼオライト触媒を見出し、本発明を完成

$$\text{アルミ指数 (V)} = (\text{L} - \text{H} - \text{N}) / (\text{A} - \text{L}) \quad \cdots (1)$$

(式中、Aはゼオライト中のAl量 (mmol/g)、Nはゼオライト中のNa量 (mmol/g)であり、AlとNa以外の金属が、陽イオンとして0.01mmol/g以上存在する場合、Na量にそれらの金属量を加えた値、Hはゼオライト中のプロトン量 (mmol/g)、Lはゼオライトの格子内Alの量 (mmol/g)を示す。)

3) Alイオンが、ゼオライト乾燥重量当たり0.15mmol以上存在すると同時に、ゼオライト結晶格子に結合した陽イオンに関し、プロトンとAlイオンとの合わせた量に対するAlイオンの量(以下、Alイオン割合という)が、モル比で0.4以上であることを特徴とする、上記1または2に記載の $\beta$ ゼオライト触媒。

【0013】以下、本発明につき詳述する。本発明で言う活性とは、同一の条件で芳香族炭化水素のアルキル化反応を行った時のオレフィンの転化率であり、選択性とは、生成物中におけるモノアルキル化物の割合である。ゼオライトとは、珪酸塩の縮合酸の構造をとり、Siを中心とした $\text{SiO}_4$ 四面体と、SiをAlに置換した $\text{AlO}_4$ 四面体を基本構造に、そのOを2つの四面体で共有した結晶構造を形成している。 $\beta$ ゼオライトの場合、これらの基本構造が12個連結して形成される空洞(細孔)を有する格子構造を有している。本発明で言うゼオライト結晶格子とは、上記の構造を指し、この結晶格子を形成しているAlが、結晶格子内Al(格子内Al)であり、格子から脱離した物も含め、それ以外のAlが結晶格子外Al(格子外Al)である。また、4価であるSiを3価であるAlで置換した構造であるため、該結晶構造には格子内Al量に対応するアニオン部位が存在し、該アニオン部位に陽イオンが作用して、ゼオライト全体としては電気的中性が保たれている。本発明のAlイオンは、ゼオライト結晶格子の該アニオン部位と結合して存在している。

【0014】ここで、前記式(1)で定義されるアルミ指数(V)を説明する。この式中、Aは、アルミニウム金属・イオンを全て含むゼオライト中の全Al量 (mmol/g)であり、格子内Alと格子外Alを合わせた値である。Nは、ゼオライト中のNa量 (mmol/g)である。尚、AlとNa以外の金属が、陽イオンとして0.01mmol/g以上存在する場合、Nとして

するに至った。

【0011】即ち、本発明は下記の通りである。

1) 芳香族のアルキル化に用いられる、ゼオライト結晶格子外にAlイオンを持つ $\beta$ ゼオライト触媒。

2) Alイオンが、以下に示す式(1)により定義されるアルミ指数(V)で $1 \leq V \leq 3$ であることを特徴とする、上記1に記載の $\beta$ ゼオライト触媒。

【0012】

Na量にそれらの金属量を加えた値を用いる。なお、これらの値は、蛍光X線で求めた含有量を元に計算する。Hは、ゼオライト中のプロトン量 (mmol/g)であり、本発明者らが日本化学会誌、1994(8)、p690に示す酸量の測定方法に従い、イオン交換を行った後の母液と水洗液のpH値から計算する。Lは、ゼオライトの格子内Alの量 (mmol/g)であり、上記文献に従って求めた陽イオン量とする。

【0015】また、本発明で言うAlイオンの量は、ゼオライト中のAl量であるA (mmol/g)から、ゼオライトの格子内Al量であるL (mmol/g)を引くことにより求められる。ここで、プロトン量と格子内Al量の測定法に関して、更に詳細に説明する。プロトン量は、1.5gのゼオライトを、4.3mol/dm<sup>3</sup>のNaCl水溶液25cm<sup>3</sup>に加え、2℃で10分間攪拌してイオン交換を行う。その後、母液を、50cm<sup>3</sup>のイオン交換水で洗浄し、その母液と洗浄水との混合液のpHを、pHメーターで測定した。格子内Al量は、1.5gのゼオライトを、4.3mol/dm<sup>3</sup>のNaCl水溶液25cm<sup>3</sup>に加え、80℃で360分間攪拌して、イオン交換を行う。その後、母液を、50cm<sup>3</sup>のイオン交換水で洗浄し、その母液と洗浄水との混合液を、NaOH水溶液で滴定する。その中和滴定量を、陽イオン量とする。ここで求めた陽イオン量は、すなわち、ゼオライトの格子内Al量を表すことになる。尚、上記の値は、ゼオライトの乾燥重量当たりの値であり、TGAで求めた、300℃迄昇温を行った時の重量減少率を水分率とし、その値を元に換算を行った。

【0016】AlはLewis酸性を示す金属として知られている。よって、芳香族炭化水素のアルキル化反応において、活性を示すことは充分考えられる。ところが、脱アルミによりゼオライト触媒を改質する特許において、脱アルミしたAlが反応を阻害するため、一般には、脱アルミ処理の後にイオン交換を繰り返して、脱離したAlを取り除いている。

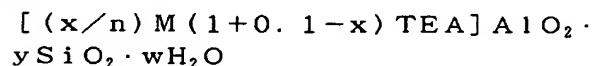
【0017】本来、芳香族炭化水素のアルキル化において、活性因子となりうるAlが、結果的には反応を阻害している。この事の原因として、本発明者らは、ゼオライト結晶格子外に存在するAlの存在状態に着目した。すなわち、Alが、ある固まりとしてゼオライト細孔内

に存在した場合、細孔内で物質の拡散を阻害し、その影響が反応活性因子としての効果より大きいため、反応を阻害しているように見える。つまり、細孔内での物質の拡散を阻害することなくAlが存在すれば、活性因子として作用すると考えた。その為には、Alが各々イオンとして分散して存在することが必要であり、更に、Alが反応活性因子となった場合には、Bronsted酸であるプロトンに比較して、酸強度の弱いLewis酸である為、触媒の耐劣化性が改善されると考えた。

【0018】ここで、上記の式(1)は、ゼオライトの結晶格子外に存在するAlの平均の価数を表している。よって、 $V \geq 1$ の場合、ゼオライトの結晶格子外に存在するAlは、平均的にはイオンとして存在していると考えられる。よって、Alは、ゼオライト細孔内の物質拡散を阻害する事なく、触媒として作用する。一方、 $V < 1$ の場合、Alには、イオンとして分散して存在する物もあるが、金属の固まりとなり細孔内の拡散を阻害する物も存在し、本発明の効果が十分には発揮されにくい。

【0019】ゼオライト結晶格子外に存在するAlイオンの量は、ゼオライトの乾燥重量当たり、好ましくは0.15mmol以上、更に好ましくは0.20mmol以上である。また同時に、ゼオライトの結晶格子に結合した陽イオンに関し、プロトンとAlイオンとを合わせた量に対し、Alイオンの量が、モル比で0.4以上が好ましく、更に好ましくは0.5以上である。Alイオンの量がゼオライトの重量当たり0.15mmol未満の場合、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ によっては、十分な触媒活性が得られない場合や、プロトン量が多くなり耐劣化性が十分に改善されない場合がある。プロトンとAlイオンとを合わせた量に対しAlイオンの量がモル比で0.4未満の場合、プロトンの量が多く、耐劣化性が十分に改善されない場合がある。

【0020】本発明に於いて、Alイオンの種類及びその価数は、特に限定するものではない。例えば、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{AlO}^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ の様な種々の状態を取り得る。但し、ゼオライト細孔内の拡散をより阻害しないという観点では、イオン半径の小さなイオンがより好ましい。βゼオライトは、米国特許第3,308,069号明細書に最初に記載された公知の合成結晶性アルミノ珪酸塩であり、以下の組成を有する：



(式中、 $x < 1$  未満、 $5 < y < 100$ 、wは脱水条件及び金属陽イオンの種類により4まで、TEAはテトラエチルアンモニウムを表す。)

尚、本発明でいうβゼオライトは、上記組成のもの他に、有機アンモニウム塩をか焼などにより、取り除いたものを含む。このゼオライトの製法及び性質については、該特許を参照する。合成されたβゼオライトは、米

国特許第3,308,069号明細書に記載されたX線回折のd値により同定される。

【0021】上記βゼオライトにおいて、Mは、合成からのNaイオンであるが、陽イオン交換を行い、その全てまたは一部をAlイオンに交換する事によって、本発明のAl-βゼオライトを得る事ができる。その交換方法は、特に限定するものではないが、その例としては、Al塩の水溶液を用いて、合成、か焼後のβゼオライトを直接イオン交換する方法がある。この方法は、イオン交換中に、ゼオライト結晶格子内のAlが脱離しにくく、結果として活性点が減少し難い為、本発明のAl-βゼオライトを得るには適している。また、Al塩は特に限定するものではないが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ や $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ のように、その水溶液が酸性を示すAl塩がより好ましい。一方、βゼオライトは、他のゼオライトと比較して、熱力学的に結晶格子内のAlが不安定であり脱離し易いため、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が50以下程度のβゼオライト用いれば、適当な濃度の酸で処理を行っても、本発明のAl-βゼオライトを得ることが出来る。この場合、ゼオライト結晶格子から脱離したAlが陽イオン交換される。ここで用いる酸は、特に限定しないが、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ のような鉱酸の希薄溶液が、より適している。

【0022】特開平4-187647号公報には、芳香族転化方法及びその触媒が記載されているが、ここで用いるβゼオライトのNa量を $\text{Na}_2\text{O}$ として0.04重量%より少ないものと規定している。本発明では、特にNa量を規定するものではないが、Naが存在する場合、反応に影響することは明らかであり、より少ない方が好ましい。また、Na以外の金属に関しても、陽イオンとして存在する量を、特別に規定するものではない。

【0023】本発明のAl-βゼオライトを芳香族のアルキル化反応に用いる場合、純粋なゼオライトを触媒として用いてもよいが、一般的には、ゼオライト粉末を、アルミナ、シリカ、クレイなどの無機酸化物を、単独でまたは混合して結合剤として用いる。触媒には、通常10~90%、好ましくは60~80%のゼオライトを含む。触媒は、打錠成型や押し出し成型など通常行われる方法により、成型して用いることもできる。この時、成型体内の物質移動を円滑にするため、結果として反応活性を低下させないため、表面積を増大させる特別な形状にする事もできる。

【0024】本発明のAl-βゼオライトを触媒に用いてアルキル化する事が出来る芳香族炭化水素は、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンであり、その混合物も含まれる。最も好ましい芳香族炭化水素は、ベンゼンである。アルキル反応に用いるオレフィン、炭素数2~4のものであり、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、及びそれらの混合物、メタン、エタン、水素などを含有するダイリユートエチレンである。最も好ま

しいオレフィン、エチレン及びダイリュートエチレンである。通常、原料の影響で触媒活性が低下する事を防ぐため、これら供給原料中に存在する可能性がある、ジエン、窒素化合物、硫黄化合物、水などを除去して反応に使用する。アルキル化反応により得られる反応生成物は、例えば、ベンゼンとエチレンとの反応によるエチルベンゼン、ベンゼンとプロピレンによるクメンがある。

【0025】本発明のA1- $\beta$ ゼオライトを触媒として用いる反応は、気相、液相または気液混合相において行われる。ここでより好ましいのは、気液混合相及び液相である。反応を行う方法としては、例えば、バッチで攪拌器付きオートクレーブを用いる方法、上昇流または下降流方式で行われる固定床反応器、または流動床反応器を用いる方法がある。反応条件としては、温度が120～300℃、圧力が10～50気圧、反応原料の供給速度が0.1～200 hr<sup>-1</sup>の範囲から自由に選択される。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。なお、 $\beta$ ゼオライトの合成、アルキル化反応の評価方法は次の通りである。

〔 $\beta$ ゼオライトの合成〕以下の方法で、2種類の $\beta$ ゼオライト粉末試料を合成した。

| 試料 | アルミン酸ナトリウム量<br>(g) | 融合シリカ量<br>(g) | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----|--------------------|---------------|--|
| 1  | 5                  | 110           | 52   |
| 2  | 9                  | 100           | 25   |

【0030】〔アルキル化反応の評価方法〕アルキル化反応の評価は、以下の条件で行った。試料粉末を錠剤成型器を用いて圧縮成型し、粉碎し、分級して8～14 meshの成型触媒を得た。内径20mm、長さ800mmで、余熱のため300mmの熱媒ジャケットを設けたステンレス製反応管を反応器として用いた。尚、反応部出口に圧力制御弁を備え、圧力制御弁より先に製品液抜きバルブを設けた。この反応器に、成型した触媒を30g充填した。触媒の充填は、ジャケット部と反応部の境より200mmの位置から行い、触媒層の上下には、3mmφのステンレス製ディクソンバックリングを充填した。反応器のジャケット部側入り口より、ベンゼンを供給速度4.4mol/hrで供給した。反応器出口の圧力制御弁を調整して、反応器内を14kg/cm<sup>2</sup>Gとし、系内を完全に液封状態とした。その後、余熱ジャケットに128℃の熱媒を循環し、触媒部の温度を125℃とした。しかる後に、反応器の入り口手前にて、エチレンを1.5mol/hrの供給速度でベンゼンに供給して反応を行った。上記の条件の下、反応器の上下を入

【0027】水酸化テトラエチルアンモニウムの10%水溶液170g、水酸化ナトリウム4.5gと、所定量のアルミン酸ナトリウムNaAlO<sub>2</sub>を、150gのイオン交換水に添加し、80℃に加熱して溶解する。このようにして得られた溶液に、所定量の融合シリカ、ニップシール（日本シリカ工業製、NV-3）と、種結晶として $\beta$ ゼオライト7gを添加し、ホモジナイザーにより5000回転で45分攪拌した。次に、この混合物を500ミリリットルのオートクレーブに入れ、攪拌することなしに150℃で10日間放置すると、大量の結晶性物質が生成した。この物質を濾過、洗浄し、120℃で一昼夜乾燥させることにより、結晶性の粉末を得た。

【0028】次に、この粉末を350～550℃迄徐々に昇温し、最終的には550℃で5時間焼した。か焼した後の粉末は、X線回折により $\beta$ ゼオライトであることが同定された。また同粉末の組成分析は、蛍光X線を用いて決定した。なお、表1には、各々の試料に関して、合成に使用したアルミン酸ナトリウムと融合シリカの量、及び蛍光X線により決定されたSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を示す。

#### 【0029】

##### 【表1】

れ替えることにより、上昇流方式及び下降流方式の反応を行った。

【0031】回収された製品液の組成は、ガスクロマトグラフにより分析し、エチルベンゼン選択率とエチレン転化率をそれぞれ計算した。尚、耐劣化性の指標としては、エチレン転化率が、触媒層中間部で測定した温度が最高に達した時点から1%低下するまでの時間で表すこととする。この時間が長いほど、該触媒の耐劣化性は高いと判断する。

#### 【0032】

【実施例1】〔 $\beta$ ゼオライトのイオン交換〕表1に示す試料1を用い、以下の方法でイオン交換を行った。85gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを450ミリリットルのイオン交換水に溶解し、その溶液を60℃に昇温した。その溶液に、 $\beta$ ゼオライトの粉末を50g入れ、攪拌しながら60℃で3時間イオン交換を行った。交換後、濾過を行い、洗液が中性になるまでイオン交換水で水洗を行った。しかる後、120℃で一晩乾燥を行い、A1- $\beta$ ゼオライトを得た。



【0033】得られたA1- $\beta$ ゼオライトは、本発明に示す方法で評価した。その結果を表2に示す。

〔アルキル化反応の評価〕ジャケット部が下になるように反応器を設置し、上昇流方式で反応を行った。反応器に触媒を充填したところ、触媒層は210mmであった。触媒層における最高到達温度は、その中間部で219℃であり、その時点におけるエチレン転化率は、98.4%であった。尚、エチルベンゼン選択率と耐劣化性指標は、表2に示す。

【0034】

【実施例2】〔 $\beta$ ゼオライトのイオン交換〕表1に示す試料2を用い、実施例1と同様にしてイオン交換を行った。得られたA1- $\beta$ ゼオライトは、本発明に示す方法で評価した。その結果を表2に示す。

【0035】〔アルキル化反応の評価〕このゼオライトを用い、実施例1と同様にして反応を評価した。反応器に触媒を充填したところ、触媒層は207mmであった。触媒層における最高到達温度は、その中間部で218℃であり、その時点におけるエチレン転化率は、98.1%であった。尚、エチルベンゼン選択率と耐劣化性指標は、表2に示す。

【0036】

【実施例3】〔アルキル化反応の評価〕ジャケット部が上になるように反応器を設置し、実施例2と同じゼオライトを用いて、下降流方式で反応を行った。反応器に触媒を充填したところ、触媒層は212mmであった。触媒層における最高到達温度は、その中間部で228℃であり、その時点におけるエチレン転化率は、98.9%であった。尚、エチルベンゼン選択率と耐劣化性指標は、表2に示す。

【0037】

【実施例4】〔 $\beta$ ゼオライトのイオン交換〕表1に示す試料2を用い、以下の方法でイオン交換を行った。450リットルの0.15N硝酸水溶液を60℃に昇温した。その溶液に、 $\beta$ ゼオライトの粉末を50g加え、60℃で3時間攪拌した。その後、濾過し、イオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄し、120℃で一晩乾燥した。得られた $\beta$ ゼオライトを用い、上記の処理を再度を行い、乾燥粉末を得た。

【0038】得られたA1- $\beta$ ゼオライトは、本発明に示す方法で評価した。その結果を表2に示す。

〔アルキル化反応の評価〕このゼオライトを用い、実施例1と同様にして反応を評価した。反応器に触媒を充填したところ、触媒層は210mmであった。触媒層における最高到達温度は、その中間部で222℃であり、その時点でのエチレン転化率は、98.4%であった。尚、エチルベンゼン選択率と耐劣化性指標は、表2に示す。

【0039】本実施例の触媒は、アルミ指数より、ゼオライト結晶格子外のA1は、平均的にはA1イオンとして存在していると思われる。しかしながら、その量は少なく、更にはA1イオン割合も低い。よって、耐劣化性の向上は見られるものの、他の実施例に比較して、その程度は低くなった。

【0040】

【比較例1】〔 $\beta$ ゼオライトのイオン交換〕表1に示す試料1を用い、以下の方法でイオン交換を行った。120gのNH<sub>4</sub>Clを450ミリリットルのイオン交換水に溶解し、60℃に昇温した。その溶液に、 $\beta$ -ゼオライトの粉末を50g入れて、攪拌しながら60℃で4時間イオン交換を行った。交換後、濾過を行い、イオン交換水で水洗後、120℃で一晩乾燥した。しかる後、500℃で3時間焼した。

【0041】得られた $\beta$ ゼオライトは、本発明に示す方法で評価した。その結果を表2に示す。A1イオンは存在せず、本発明の $\beta$ ゼオライトとは異なる。

〔アルキル化反応の評価〕このゼオライトを用い、実施例1と同様にして反応を評価した。反応器に触媒を充填したところ、触媒層は211mmであった。触媒層における最高到達温度は、その中間部で223℃であり、その時点でのエチレン転化率は、98.7%であった。尚、エチルベンゼン選択率と耐劣化性指標は、表2に示す。

【0042】本比較例は、現在一般的に行われている、アンモニウム塩によるイオン交換で調製した $\beta$ ゼオライトである。ゼオライトの結晶格子外にはA1イオンが存在せず、プロトンのみにより触媒活性を有している。本発明の触媒と比較して、反応初期に於けるエチルベンゼン転化率は若干高いものの、活性劣化し易いことを示している。

【0043】

【表2】

| 条件              | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 実施例4 |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| Al量 (mmol/g)    | 0.79 | 1.14 | 1.14 | 0.54 | 0.43 |
| Na量 (mmol/g)    | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.01 |
| プロトン量 (mmol/g)  | 0.21 | 0.01 | 0.01 | 0.51 | 0.33 |
| 格子内Al量 (mmol/g) | 0.58 | 0.80 | 0.80 | 0.54 | 0.39 |
| アルミ指数           | 1.5  | 2.2  | 2.2  | —    | 1.3  |
| Alイオン量 (mmol/g) | 0.21 | 0.34 | 0.34 | 0.00 | 0.04 |
| Alイオン割合         | 0.5  | 1.0  | 1.0  | —    | 0.1  |
| エチルベンゼン選択率 (%)  | 99.4 | 99.5 | 99.4 | 99.3 | 99.4 |
| 耐劣化指数 (hr)      | 26   | 29   | >30  | 21   | 24   |

## 【0044】

【発明の効果】本発明の $\text{Al}-\beta$ ゼオライトは、芳香族炭化水素のアルキル化反応において、他のゼオライトと比較して、高活性、高選択性である、 $\beta$ ゼオライト本来の特性を損なう事なく、優れた耐劣化性を発揮する。よ

って、工業的には、触媒の再生又は交換の周期を長くして生産性を向上させる事ができ、また、触媒量を削減して設備をよりコンパクトにできる等のメリットが存在する、大変有用な触媒である。